

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000327639 A**(43) Date of publication of application: **28.11.00**

(51) Int. Cl.

C07C211/61**C07C217/84****C07C217/94****C07C323/37****C07D209/86****C07D213/74****C07D265/38****C07D279/22****C07D333/36****G03G 5/06**(21) Application number: **11142538**(71) Applicant: **mitsui chemicals inc**(22) Date of filing: **24.05.99**(72) Inventor: **NAKATSUKA MASAKATSU
SHIMAMURA TAKEHIKO**(54) **AMINE COMPOUND**

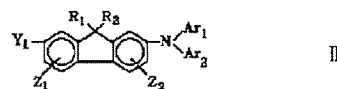
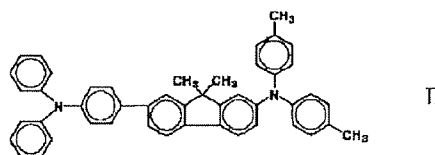
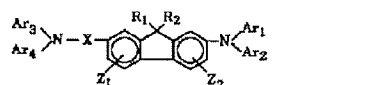
compound and/or a nickel compound.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new amine compound suitable e.g. for hole implantation and transportation materials in organic electroluminescence elements.

SOLUTION: This new compound is expressed by formula I, wherein Ar1 to Ar4 are each a (substituted)aryl, and a pair of Ar1 and Ar2 and a pair of Ar3 and Ar4 may each combine with a bound nitrogen atom into a nitrogen-containing heterocyclic ring; R1 and R2 are each H, an alkyl or the like; Z1 and Z2 are each H, a halogen or the like and; X is a (substituted)arylene and is e.g. a compound of formula II. The new compound is obtained e.g. by the coupling reaction of a compound of formula III, wherein Y1 is a halogen such as Br or I produced from 2,7-dihalogenofluorene derivative and a compound of the formula HN-(Ar1)(Ar2) with a compound of the formula Y2-X-N-(Ar3)(Ar4) in the presence of a copper compound, a palladium



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-327639

(P2000-327639A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 C 211/61		C 0 7 C 211/61	2 H 0 6 8
217/84		217/84	4 C 0 2 3
217/94		217/94	4 C 0 3 6
323/37		323/37	4 C 0 5 5
C 0 7 D 209/86		C 0 7 D 209/86	4 C 0 5 6
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-142538

(22)出願日 平成11年5月24日(1999.5.24)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 島村 武彦

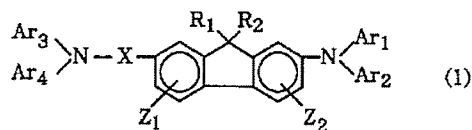
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アミン化合物

(57)【要約】

【解決手段】 一般式(1)で表されるアミン化合物。



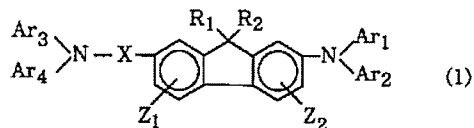
(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 R_1 および R_2 は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいはアラルキル基を表し、 Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 X は置換または未置換のアリール基を表す。)

【効果】 新規なアミン化合物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるアミン化合物。

【化1】



(式中、Ar₁ ~ Ar₄ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar₁ と Ar₂ および Ar₃ と Ar₄ は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R₁ および R₂ は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z₁ および Z₂ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、Xは置換または未置換のアリーレン基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物において、Xが一般式(2)で表される基である請求項1記載のアミン化合物。



(式中、A₁ および A₂ は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレネンジイル基を表し、X₁₁は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアミン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アミン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に使用されてきた。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子：有機EL素子)の正孔注入輸送材料に有用であることが提案されている〔例えば、App 1. Phys. Lett., 51, 913 (1987)〕。有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを用いることが提案されている〔Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269 (1988)〕。また、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、例えば、9, 9-ジアルキル-2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)フルオレン誘導体〔例えば、9, 9-ジメチル-2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)フルオレン〕を用いることが提案されている(特開平5-25473号公報)。

しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料とする有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。現在では、一層改良された有機電界発光素子を得るためにも、新規なアミン化合物が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なアミン化合物を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに適した新規なアミン化合物を提供することである。

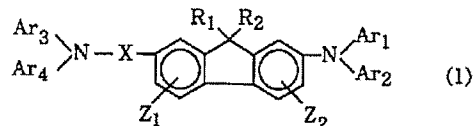
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々のアミン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①一般式(1)で表されるアミン化合物、

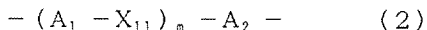
【0005】

【化2】



(式中、Ar₁ ~ Ar₄ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar₁ と Ar₂ および Ar₃ と Ar₄ は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、R₁ および R₂ は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z₁ および Z₂ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、Xは置換または未置換のアリーレン基を表す。)

②一般式(1)で表される化合物において、Xが一般式(2)で表される基である①記載のアミン化合物、に関するものである。



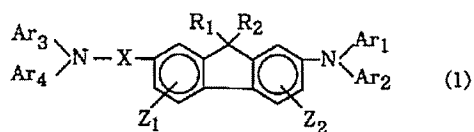
(式中、A₁ および A₂ は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレネンジイル基を表し、X₁₁は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、mは0または1を表す。)

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明は、一般式(1)で表される化合物に関するものである。

【0007】

【化3】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表し、 R_1 および R_2 は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 X は置換または未置換のアリーレン基を表す。)

【0008】一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0009】 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基または総炭素数3~20の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~14のアルキル基、炭素数1~14のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数6~16の炭素環式芳香族基である。

【0010】 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-

tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジイソブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジエチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、

【0011】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ベンチルオキシフェニル基、4-イソベンチルオキシフェニル基、2-イソベンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メ

トキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシロキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、3,5-ジエトキシフェニル基、3,5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3,4,5-トリメトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、

【0012】4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、2-ブromoフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブromo-2-ナフチル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2,5-ジブromoフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,4-ジクロロ-1-ナフチル基、1,6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4,6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2,4-ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】一般式(1)で表される化合物において、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、好ましくは、 $-NAr_1Ar_2$ および $-NAr_3Ar_4$ は、置換または未置換の-N-カルバゾリイル基、置換または未置換の-N-フェノキサジニル基、あるいは置換または未置換の-N-フェノチアジニル基を形成していてもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フェノチアジニル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フェノチアジニル基である。

【0014】 $-NAr_1Ar_2$ および $-NAr_3Ar_4$ は、含窒素複素環を形成していてもよく、具体例としては、例えば、-N-カルバゾリイル基、2-メチル-N-カルバゾリイル基、3-メチル-N-カルバゾリイル基、4-メチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチル-N-カルバゾリイル基、3-n-デシル-N-カルバゾリイル基、3,6-ジメチル-N-カルバゾリイル基、2-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-エトキシ-N-カルバゾリイル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-フェニル-N-カルバゾリイル基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-クロロ-N-カルバゾリイル基、-N-フェノキサジニル基、-N-フェノチアジニル基、2-メチル-N-フェノチアジニル基などを挙げることができる。

【0015】一般式(1)で表される化合物において、 R_1 および R_2 は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4～16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5～16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7～12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、 R_1 および R_2 は炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7～10の炭素環式アラルキル基である。

【0016】尚、 R_1 および R_2 の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 R_1 および R_2 の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】また、 R_1 および R_2 の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-*tert*-ブチルベンジル基、4-*n*-ヘキシルベンジル基、4-*n*-ノニルベンジル基、3, 4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-*n*-ブトキシベンジル基、4-*n*-ヘキシルオキシベンジル基、4-*n*-ノニルオキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などのアラルキル基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】 Z_1 および Z_2 は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換の

アリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4～20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6～12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0019】尚、 Z_1 および Z_2 の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 R_1 および R_2 の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、 Z_1 および Z_2 の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 Z_1 および Z_2 のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3, 3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基などのアルコキシ基を挙げるができる。

【0020】一般式(1)で表される化合物において、 X は置換または未置換のアリーレン基を表し、好ましくは、一般式(2)で表されるアリーレン基である。



(式中、 A_1 および A_2 は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、 X_{11} は単結合、酸素原子または硫黄原子を表し、 m は0または1を表す。)

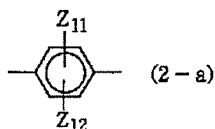
【0021】一般式(2)において、 A_1 および A_2 は置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-ジイル基を表し、好ましくは、置換または未置換の1, 3-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-フェニレン基、置換または未置換の1, 4-ナフチレン基、置換または未置換の1, 5-ナフチレン基、置換または未置換の2, 6-ナフチレン基、置換または未置換の2, 7-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基であり、より好ましくは、置換または未置換の1, 4-フェニレン基、置換ま

たは未置換の1, 4-ナフチレン基、置換または未置換の1, 5-ナフチレン基、置換または未置換の2, 6-ナフチレン基、あるいは置換または未置換のフルオレン-2, 7-ジイル基である。一般式(2)において、 X_{11} は単結合、酸素原子または硫黄原子を表す。一般式(2)において、 m は0または1を表す。一般式(2)において、 m が1を表す時、より好ましくは、 A_1 は置換または未置換の1, 4-フェニレン基である。

【0022】一般式(1)で表される化合物において、 X としては、より好ましくは、一般式(2-a)(化4)〜一般式(2-h)(化11)で表されるアリーレン基である。

【0023】

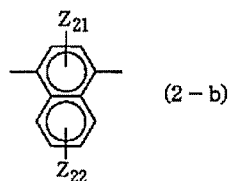
【化4】



(式中、 Z_{11} および Z_{12} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0024】

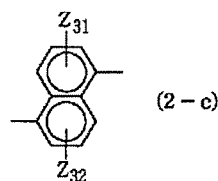
【化5】



(式中、 Z_{21} および Z_{22} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0025】

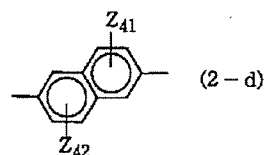
【化6】



(式中、 Z_{31} および Z_{32} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0026】

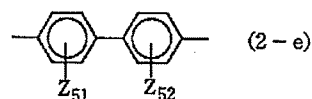
【化7】



(式中、 Z_{41} および Z_{42} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0027】

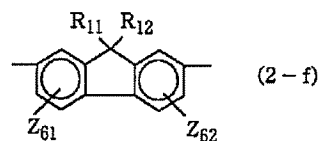
【化8】



(式中、 Z_{51} および Z_{52} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0028】

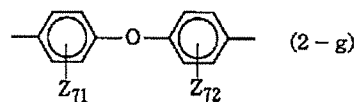
【化9】



(式中、 Z_{61} および Z_{62} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、 R_{11} および R_{12} は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換アルキル基を表す。)

【0029】

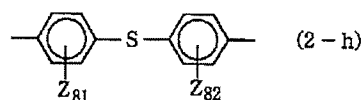
【化10】



(式中、 Z_{71} および Z_{72} は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0030】

【化11】



(式中、 Z_{81} および Z_{82} は水素原子、ハロゲン原子、直

鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。)

【0031】一般式(2-a)〜一般式(2-h)において、 Z_{11} 、 Z_{12} 、 Z_{21} 、 Z_{22} 、 Z_{31} 、 Z_{32} 、 Z_{41} 、 Z_{42} 、 Z_{51} 、 Z_{52} 、 Z_{61} 、 Z_{62} 、 Z_{71} 、 Z_{72} 、 Z_{81} および Z_{82} (以下、 Z_{11} 〜 Z_{82} と略記する)は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1〜16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4〜20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1〜8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6〜12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0032】 Z_{11} 〜 Z_{82} の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 R_1 および R_2 の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、 Z_{11} 〜 Z_{82} の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 Ar_1 〜 Ar_4 の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。

【0033】 Z_{11} 〜 Z_{82} のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、 Z_1 および Z_2 の具体例として挙げたハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基を例示することができる。

【0034】一般式(2-f)で表される基において、

R_{11} および R_{12} は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1〜16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4〜16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5〜16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1〜8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6〜12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7〜12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、 R_{11} および R_{12} は炭素数1〜8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6〜10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7〜10の炭素環式アラルキル基である。

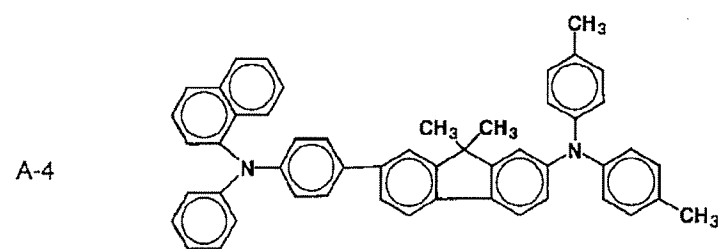
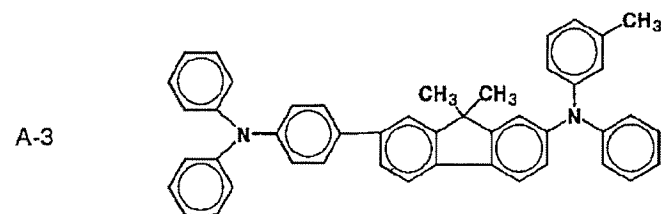
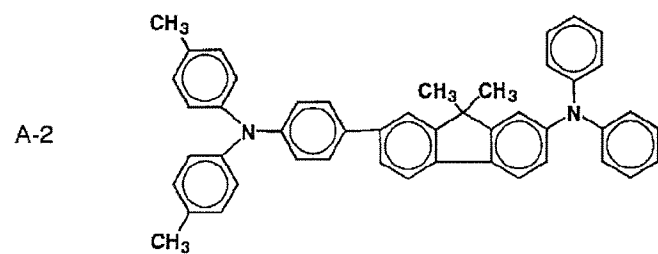
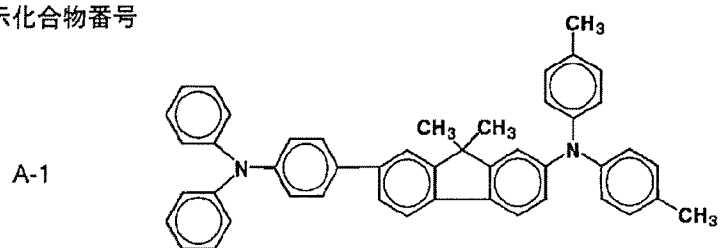
【0035】尚、 R_{11} および R_{12} の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 Ar_1 〜 Ar_4 の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 R_{11} および R_{12} の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば R_1 および R_2 の具体例として挙げた置換または未置換のアルキル基を例示することができる。また、 R_{11} および R_{12} の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、 R_1 および R_2 の具体例として挙げた置換または未置換のアラルキル基を例示することができる。

【0036】本発明に係る一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物(化12〜化34)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、式中、Phはフェニル基を、Bzはベンジル基を表す。

【0037】

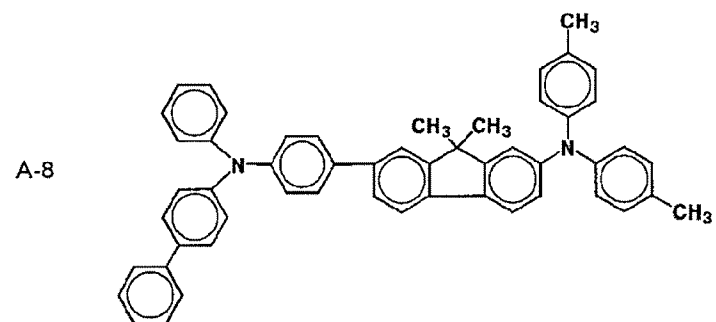
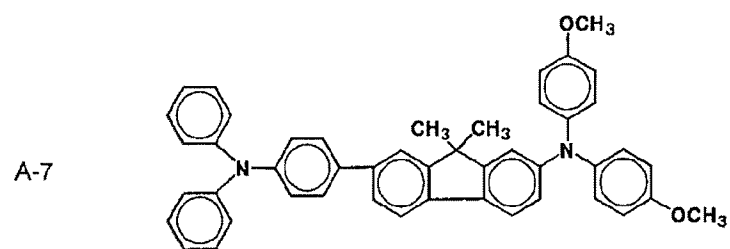
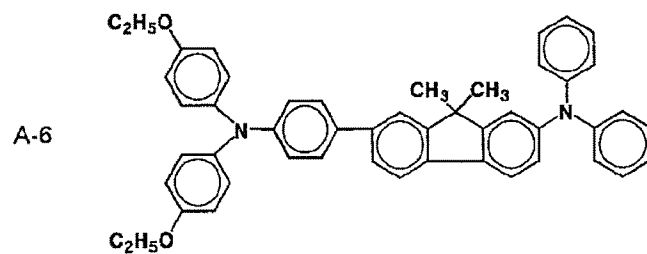
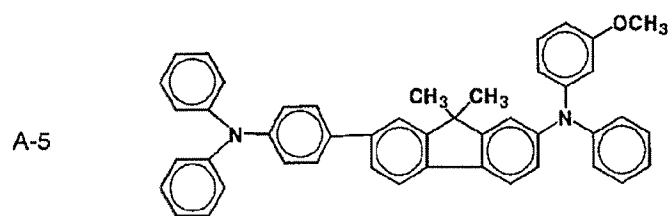
【化12】

例示化合物番号



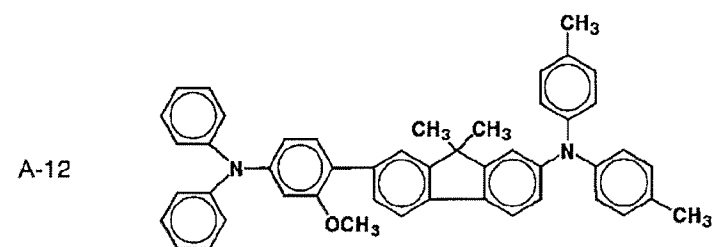
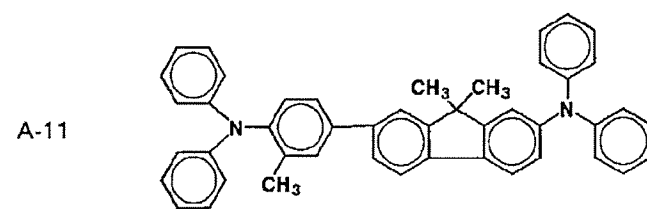
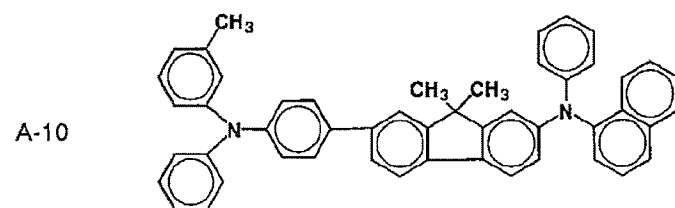
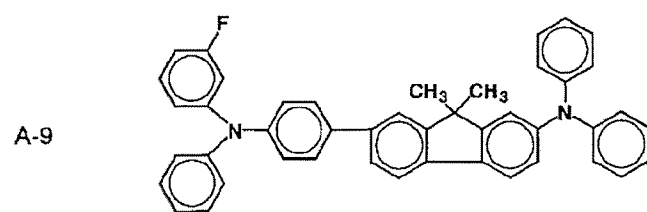
【0038】

【化13】



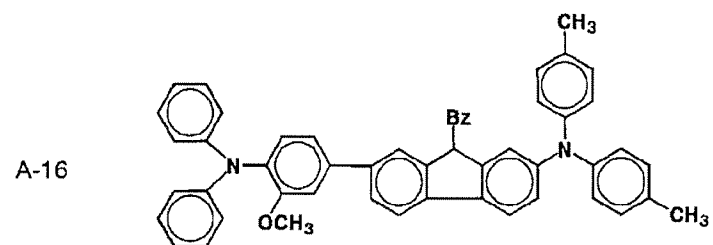
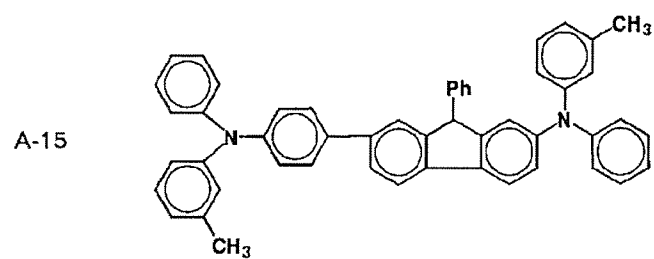
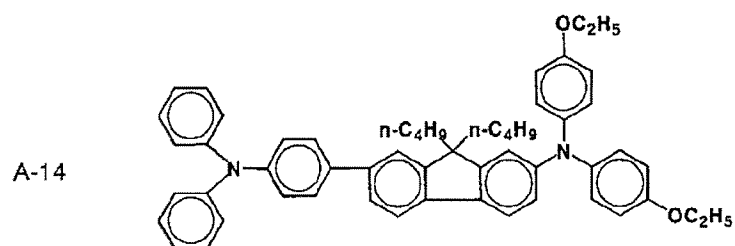
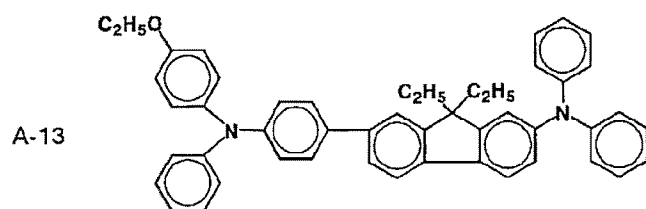
【0039】

【化14】



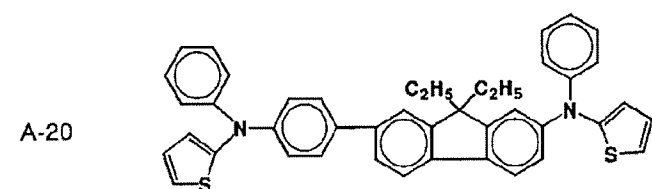
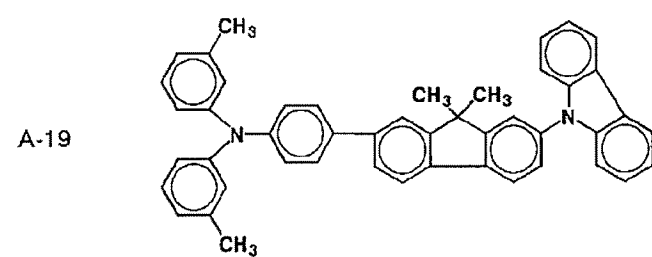
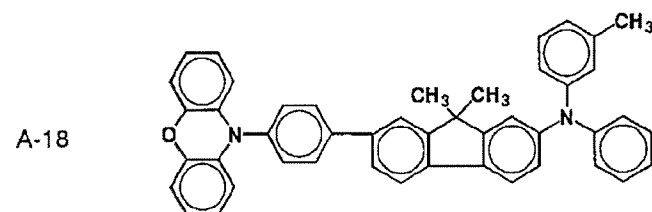
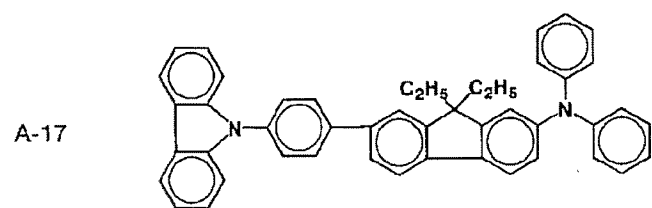
【0040】

【化15】



【0041】

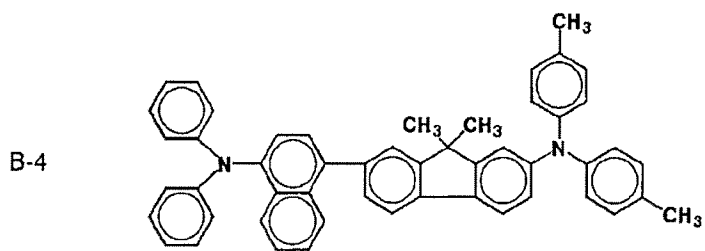
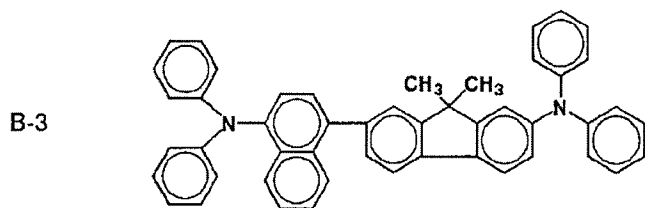
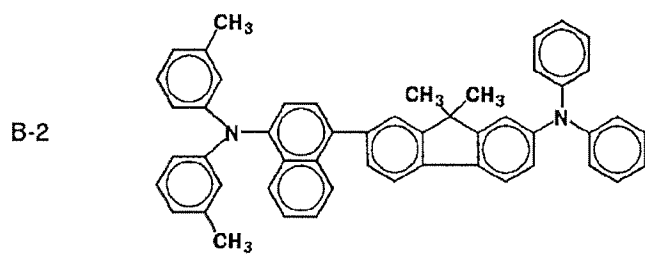
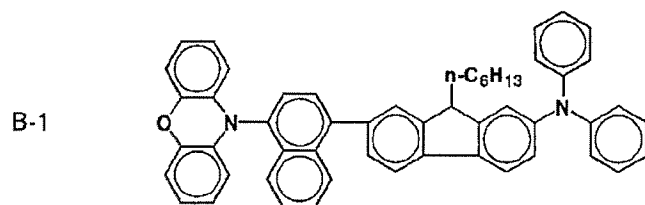
【化16】



【0042】

【化17】

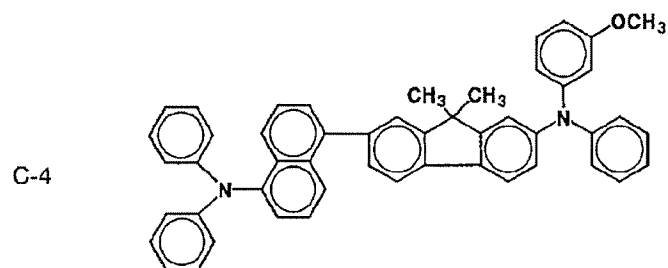
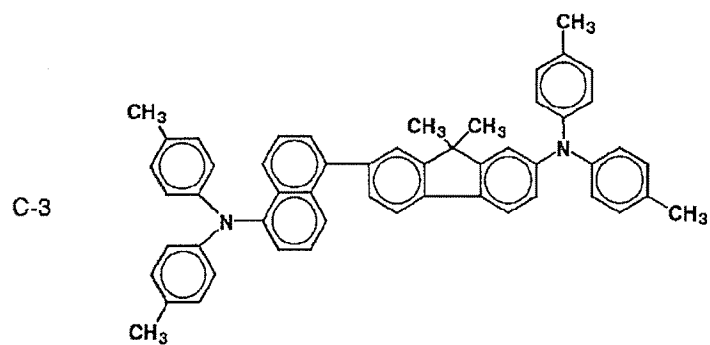
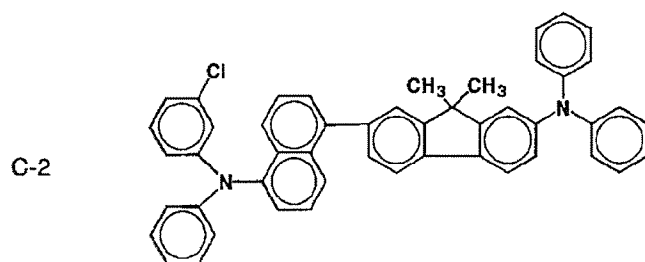
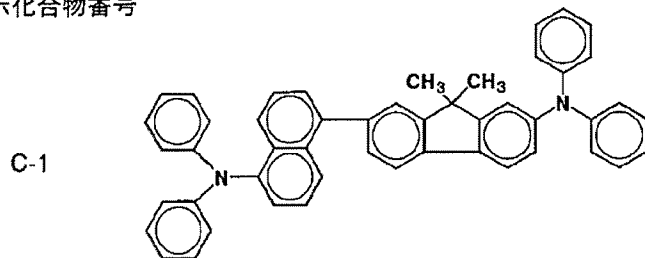
例示化合物番号



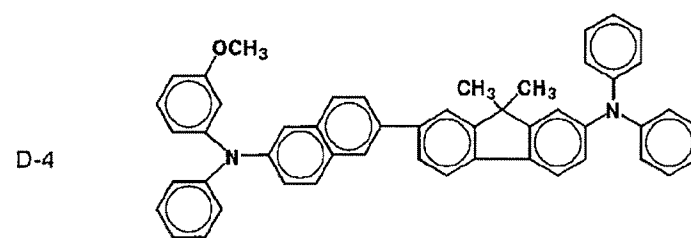
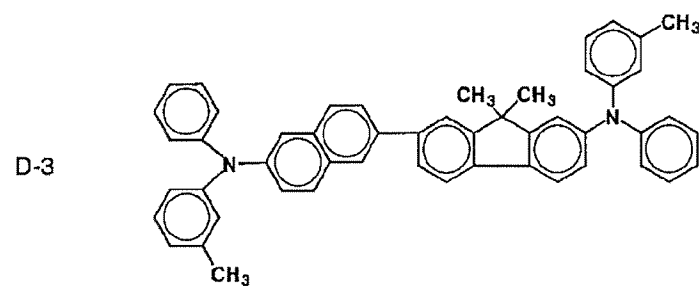
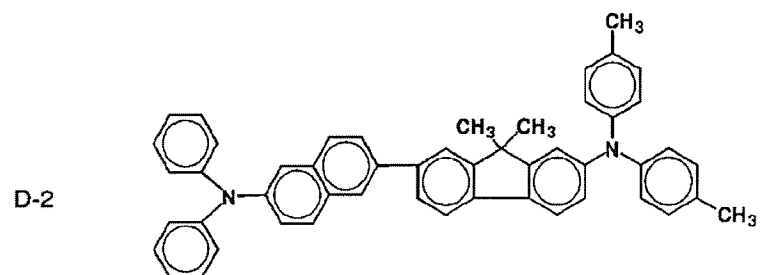
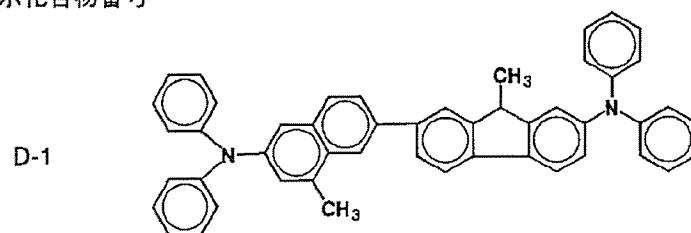
【0043】

【化18】

例示化合物番号



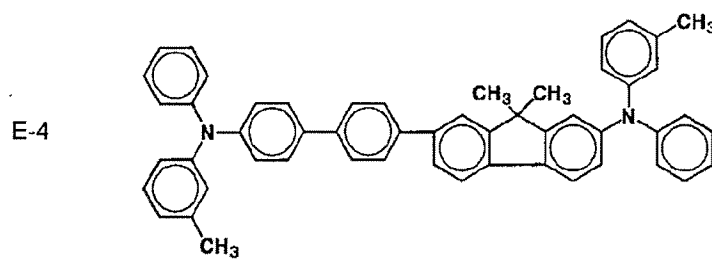
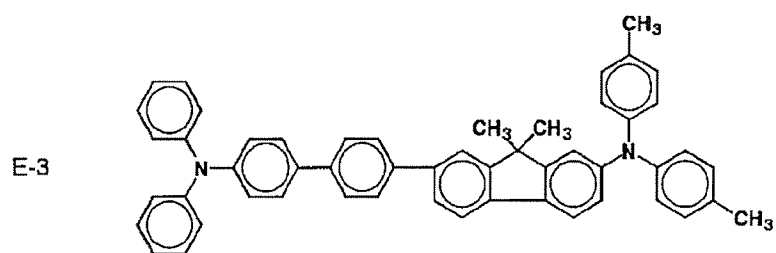
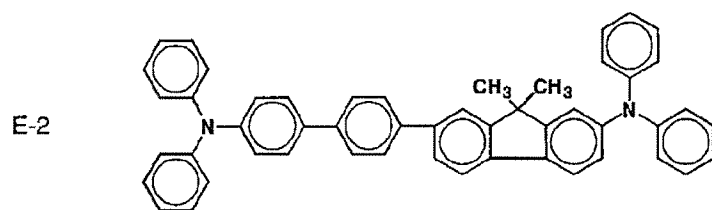
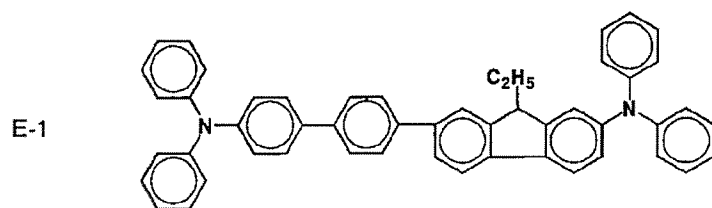
例示化合物番号

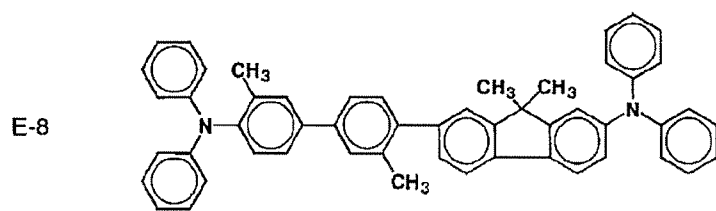
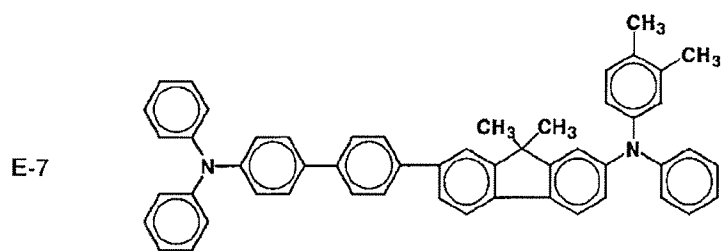
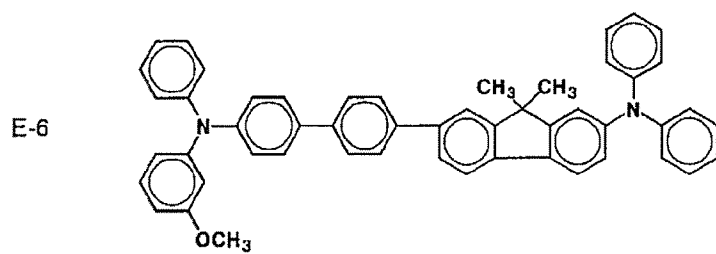
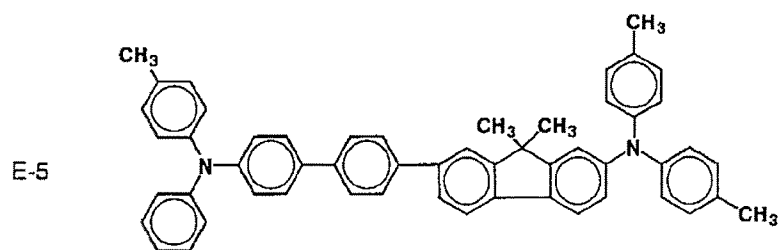


【0045】

【化20】

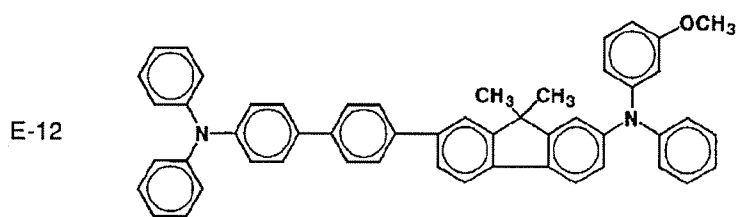
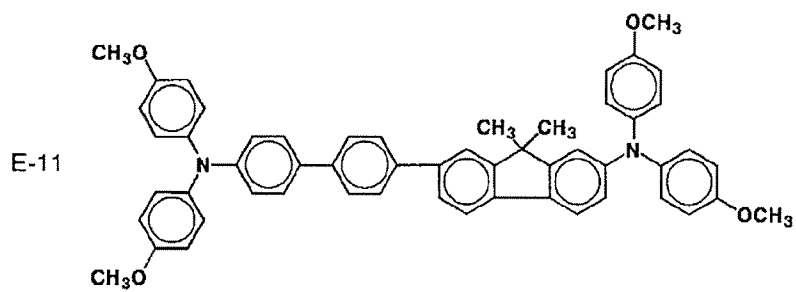
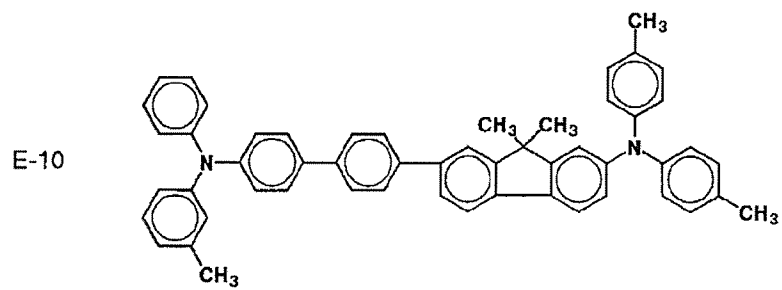
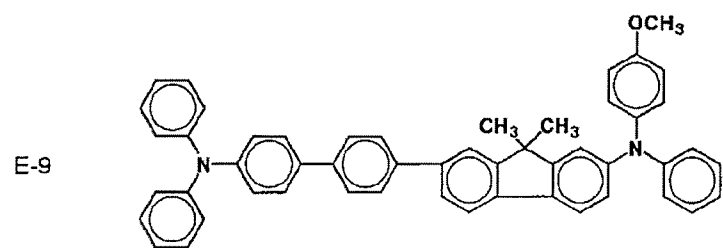
例示化合物番号





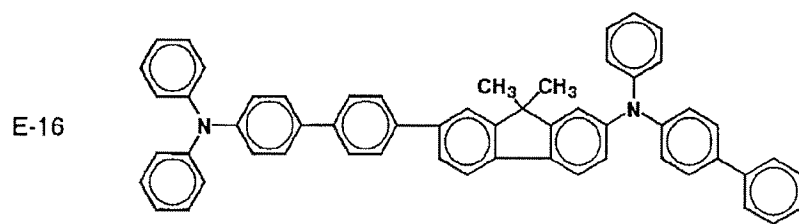
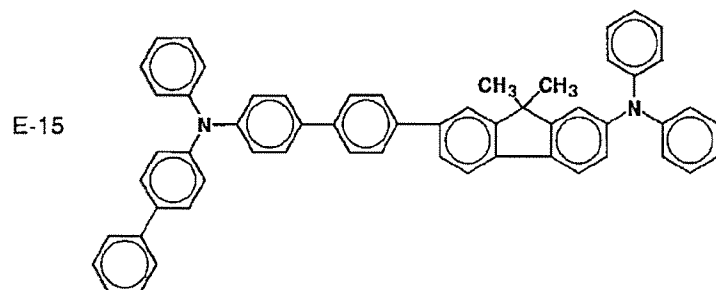
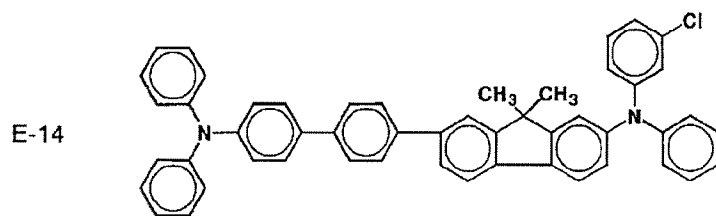
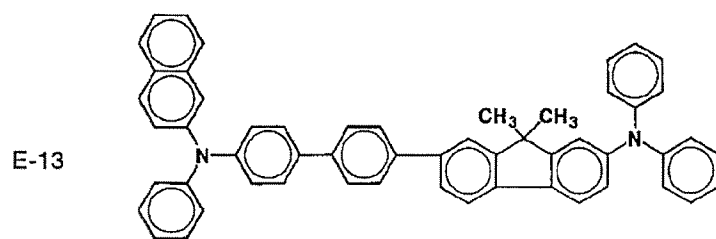
【0047】

【化22】



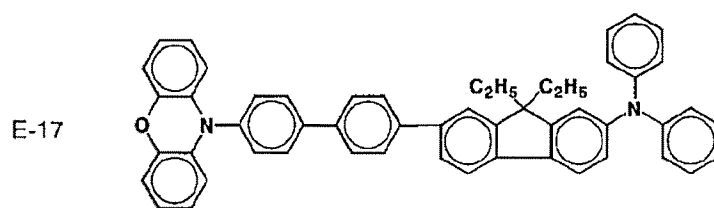
【0048】

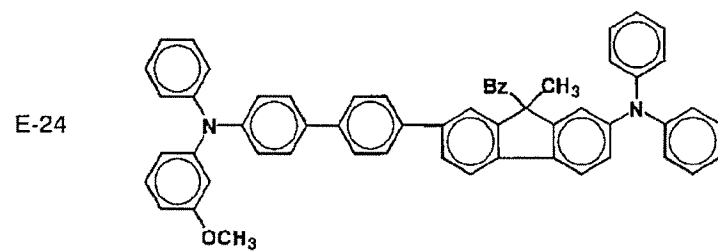
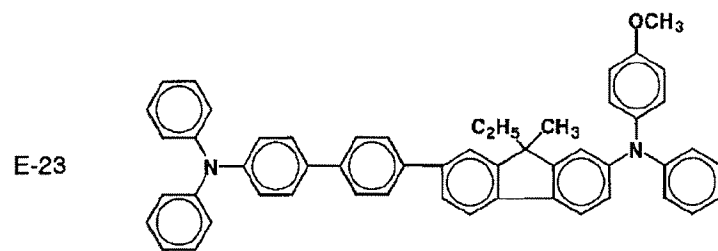
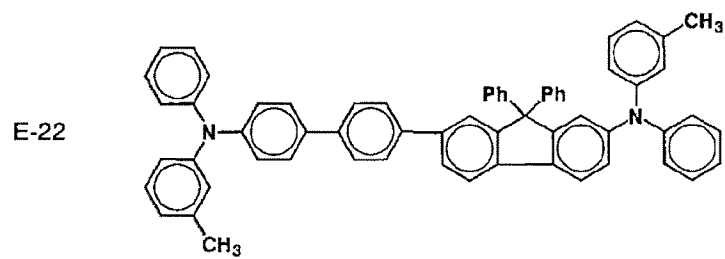
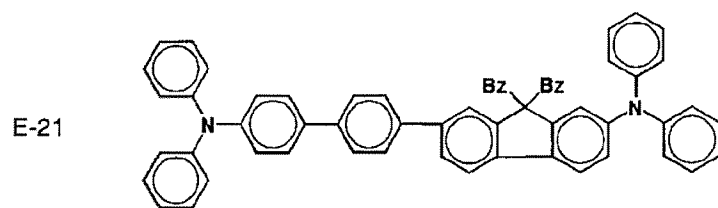
【化23】



【0049】

【化24】

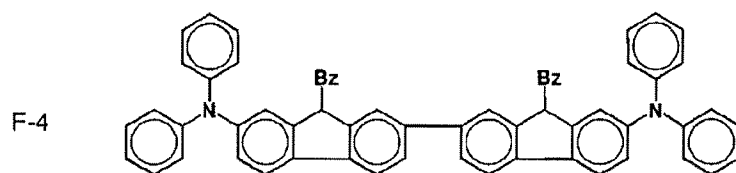
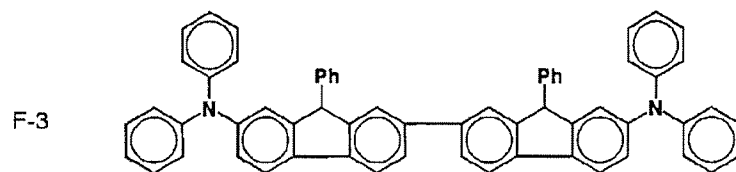
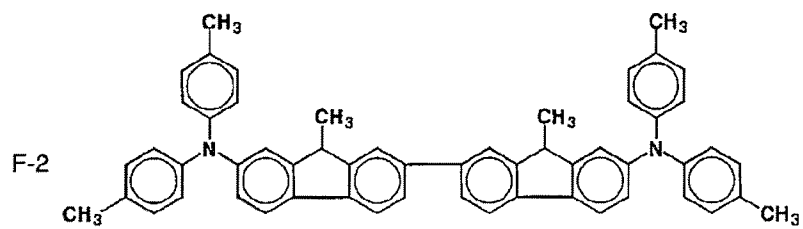
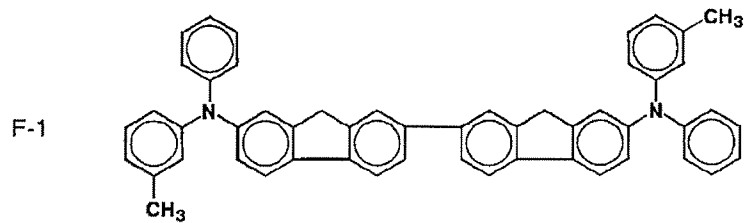




【0051】

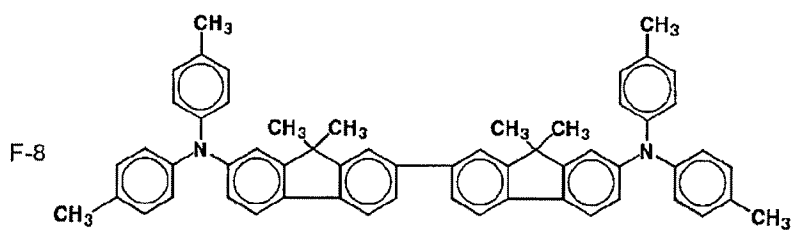
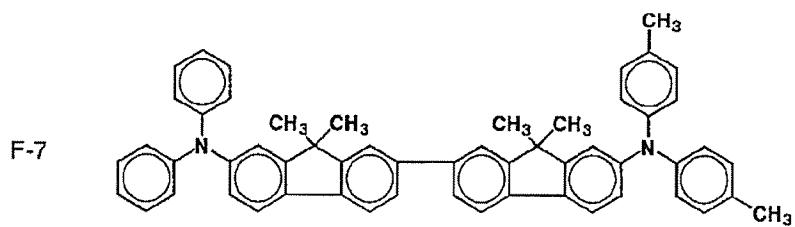
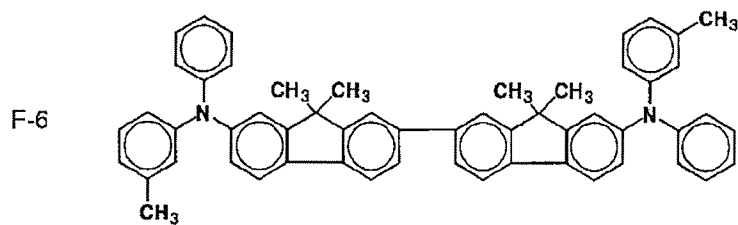
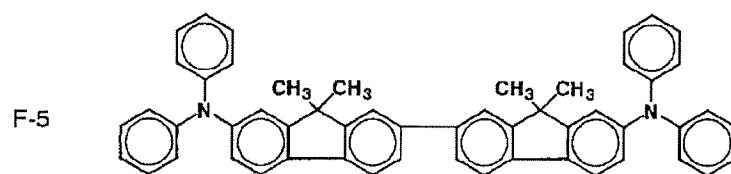
【化26】

例示化合物番号



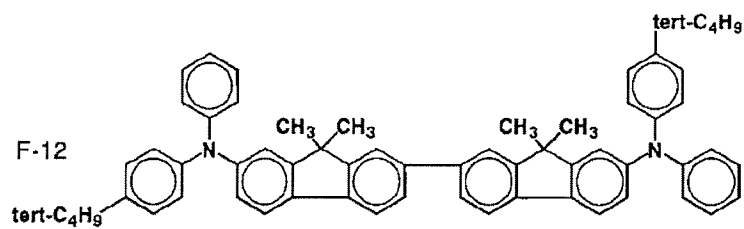
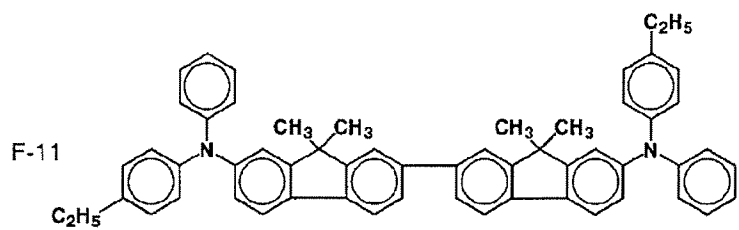
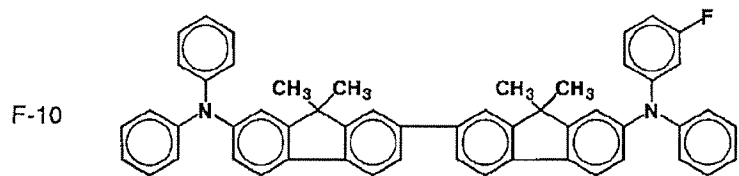
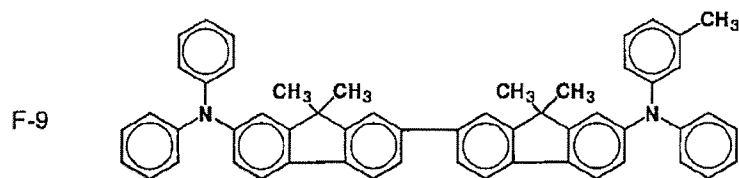
【0052】

【化27】



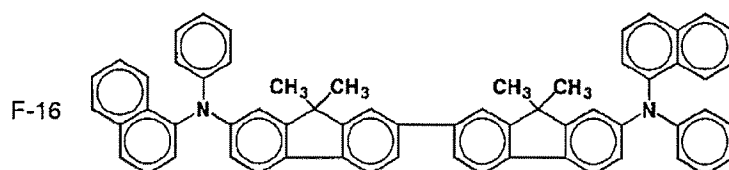
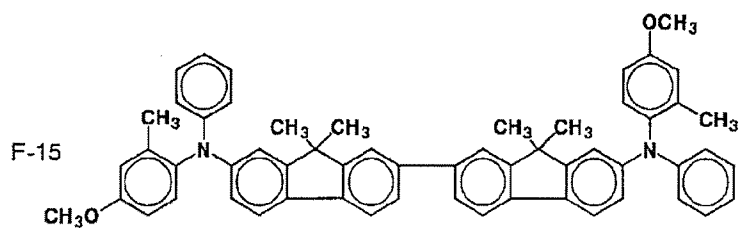
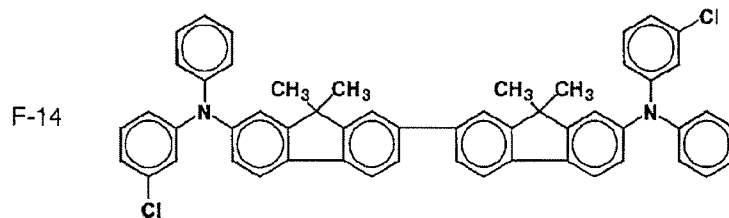
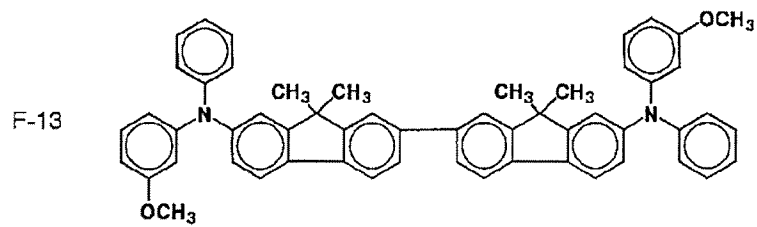
【0053】

【化28】



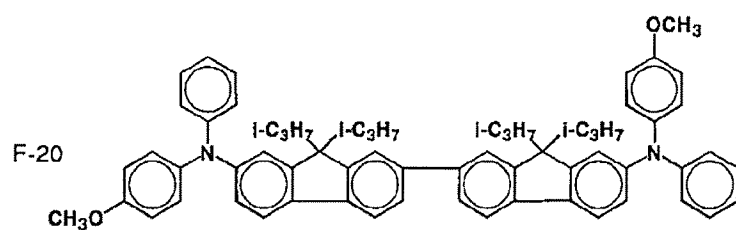
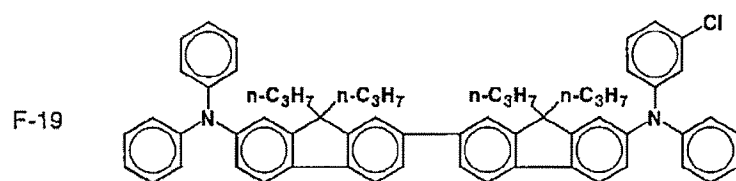
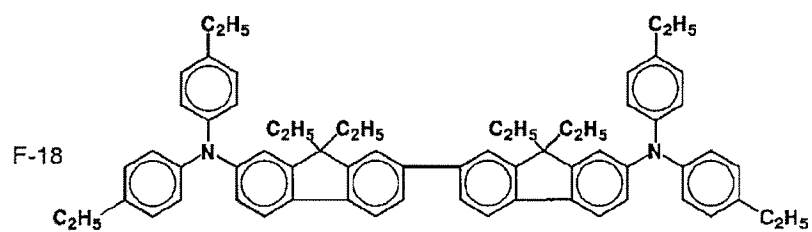
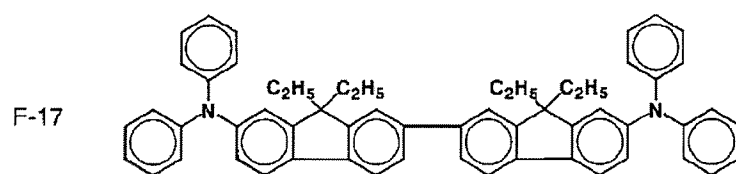
【0054】

【化29】



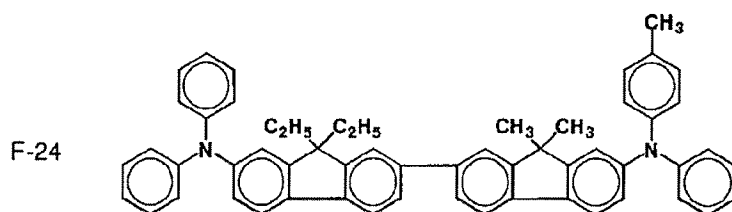
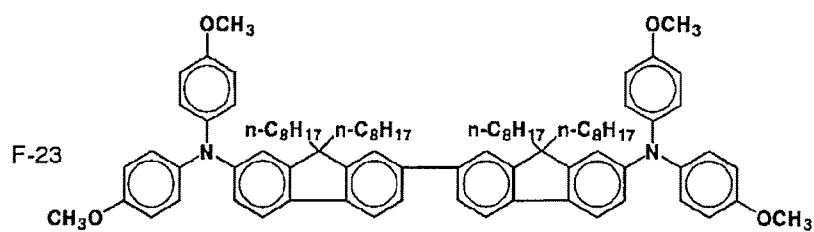
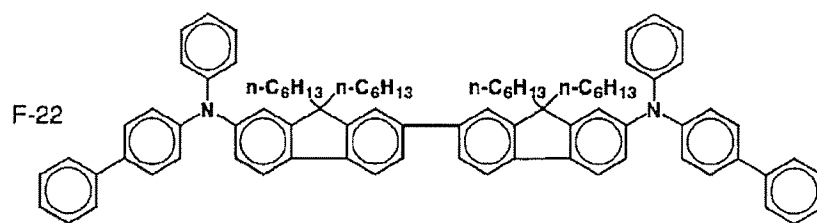
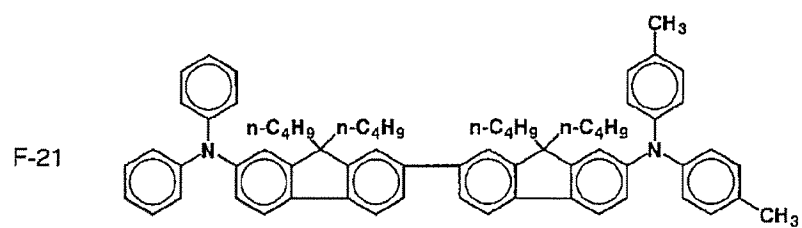
【0055】

【化30】



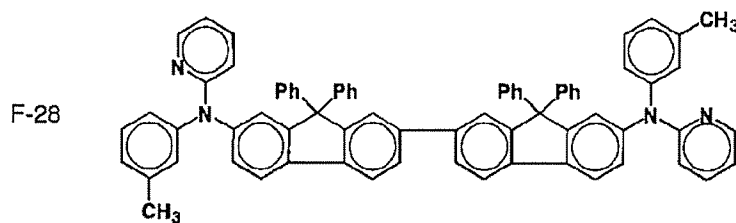
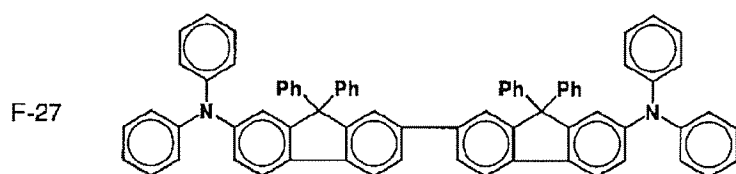
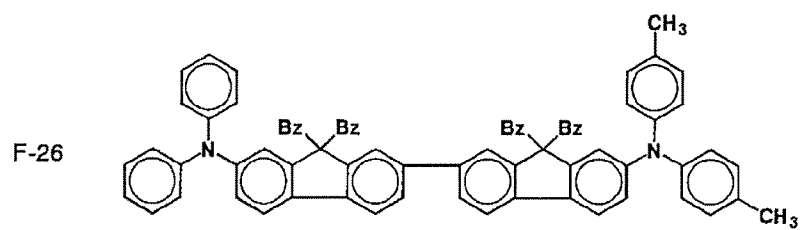
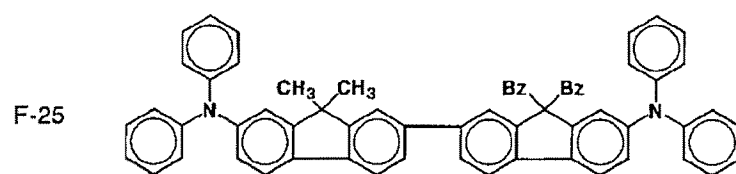
【0056】

【化31】



【0057】

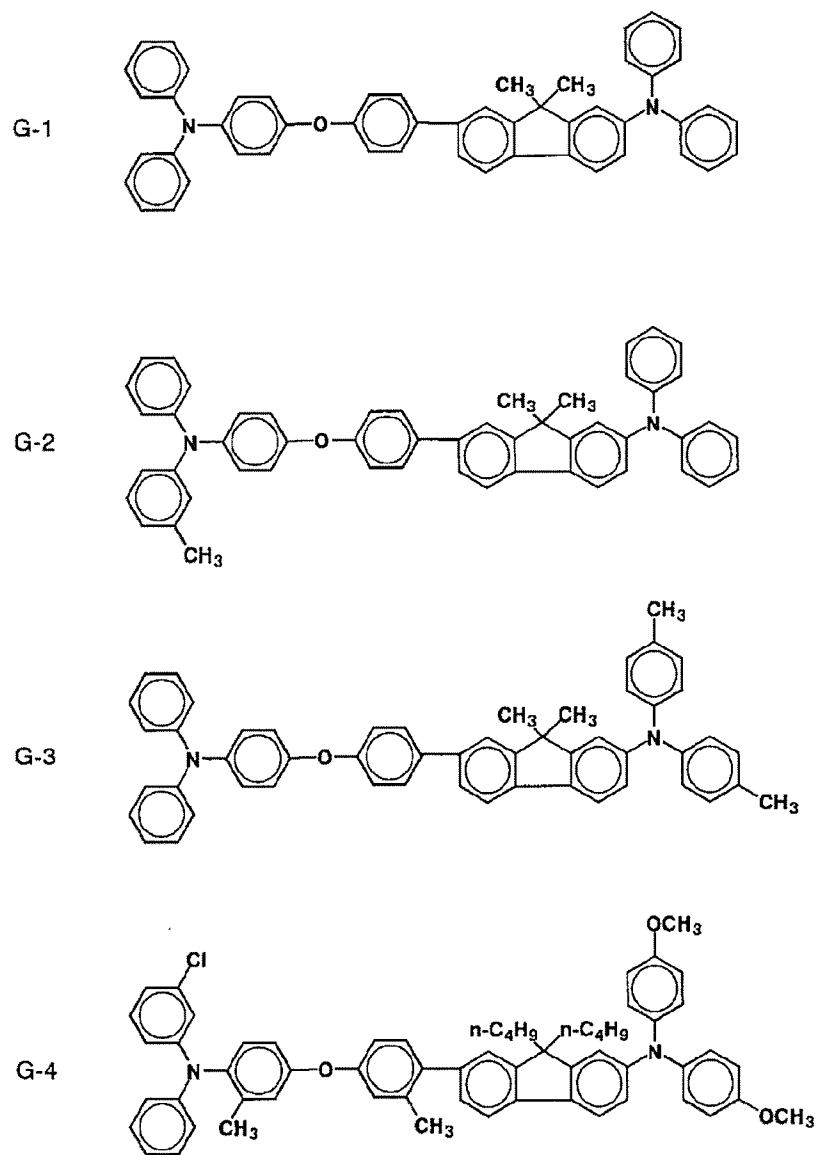
【化32】



【0058】

【化33】

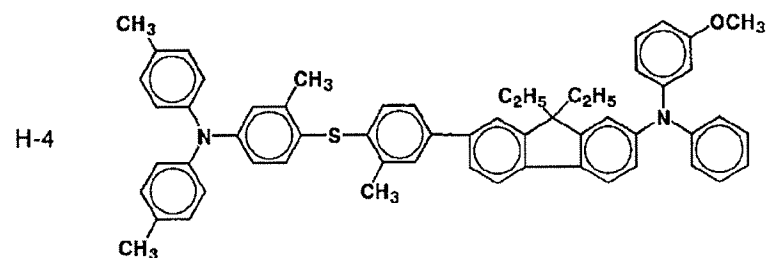
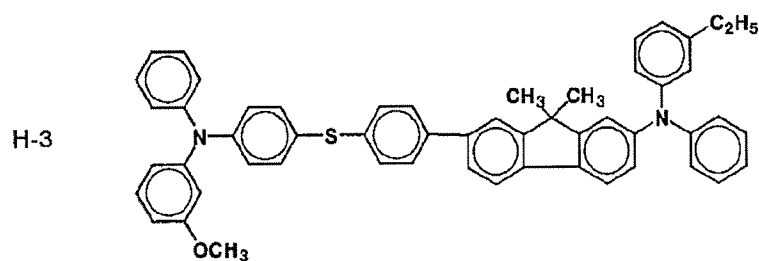
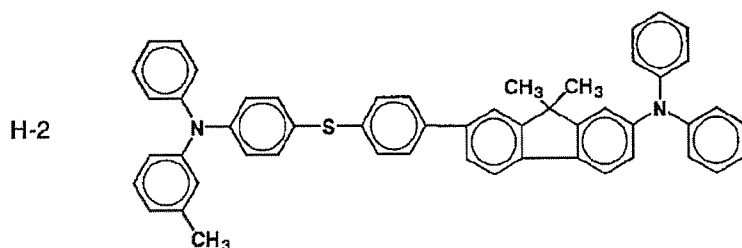
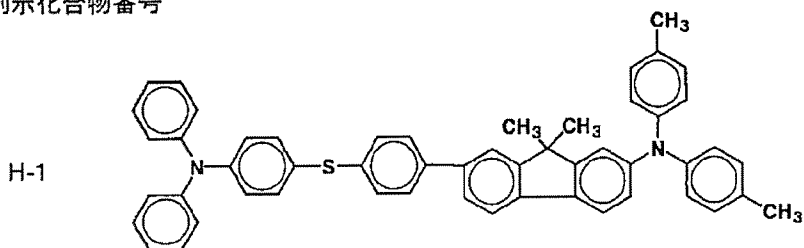
例示化合物番号



【0059】

【化34】

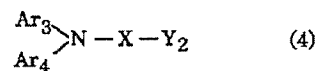
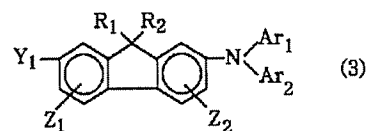
例示化合物番号



【0060】本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、其自体公知の方法〔例えば、J. Amer. Chem. Soc., 93、5908 (1971)、J. Amer. Chem. Soc., 103、6460 (1981)、J. Org. Chem., 51、2627 (1986)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36、2623 (1997) に記載の方法〕により製造することができる。すなわち、例えば、2,7-ジハロゲノフルオレン誘導体とHN-(Ar₁)(Ar₂)とより製造することができる一般式(3)で表される化合物と、一般式(4)で表される化合物を、例えば、銅化合物、パラジウム化合物、ニッケル化合物の存在下でカップリング反応させることにより製造することができる。

【0061】

【化35】



〔式中、Y₁ および Y₂ はハロゲン原子を表し、Ar₁ ~ Ar₄、R₁、R₂、Z₁、Z₂ および X は一般式

(1)と同じ意味を表す。] 上式中、 Y_1 および Y_2 はハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、より好ましくは、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0062】また、一般式(3)で表される化合物に、例えば、*n*-ブチルリチウム、または金属マグネシウムを作用させ、それぞれ、リチオ化、またはハロゲノマグネシウム(グリニアル試薬)と変換した後、例えば、亜鉛化合物(例えば、ハロゲン化亜鉛)を作用させた後、一般式(4)で表される化合物とカップリングさせることにより製造することができる。

【0063】勿論、一般式(4)で表される化合物に、例えば、*n*-ブチルリチウム、または金属マグネシウムを作用させ、それぞれ、リチオ化、またはハロゲノマグネシウム(グリニアル試薬)と変換した後、例えば、亜鉛化合物(例えば、ハロゲン化亜鉛)を作用させた後、一般式(3)で表される化合物とカップリングさせることにより製造することもできる。

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) 例示化合物番号A-1の化合物の製造
窒素雰囲気下で、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、*n*-ブチルリチウムの*n*-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、4-ブロモトリフェニルアミン6.5gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンと*n*-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10⁻⁶ torr)で昇華精製(350℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-1の化合物を5g得た。

ガラス転移温度122℃

【0065】(実施例2) 例示化合物番号A-3の化合物の製造

実施例1において、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-

3の化合物を製造した。

ガラス転移温度115℃

【0066】(実施例3) 例示化合物番号A-4の化合物の製造

実施例1において、4-ブロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、4-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-ブロモベンゼンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度128℃

【0067】(実施例4) 例示化合物番号A-5の化合物の製造

実施例1において、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用する代わりに、2-[N-(3'-メトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-5の化合物を製造した。

ガラス転移温度120℃

【0068】(実施例5) 例示化合物番号A-10の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10.7gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、*n*-ブチルリチウムの*n*-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、4-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-ブロモベンゼン6.7gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンと*n*-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10⁻⁶ torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-10の化合物を6.5g得た。

ガラス転移温度128℃

【0069】(実施例6) 例示化合物番号A-13の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジエチル-9H-7-ヨードフルオレン10.5gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、*n*-ブチルリチウムの*n*-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加え

た後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、4-〔N-(4'-エトキシフェニル)-N-フェニルアミノ〕-プロモベンゼン7.4gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10^{-6} torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号A-13の化合物を6.3g得た。

ガラス転移温度122℃

【0070】(実施例7) 例示化合物番号A-17の化合物の製造

実施例6において、4-〔N-(4'-エトキシフェニル)-N-フェニルアミノ〕-プロモベンゼンを使用する代わりに、4-(N-カルバゾリル)-プロモベンゼンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号A-17の化合物を製造した。

ガラス転移温度128℃

【0071】(実施例8) 例示化合物番号B-4の化合物の製造

実施例1において、4-プロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、1-(N,N-ジフェニルアミノ)-4-プロモナフタレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号B-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度132℃

【0072】(実施例9) 例示化合物番号C-1の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン9.7gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、1-(N,N-ジフェニルアミノ)-5-プロモナフタレン7.5gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10^{-6} torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号C-1の化合物を6g得た。

ガラス転移温度127℃

【0073】(実施例10) 例示化合物番号D-3の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、2-〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-6-プロモナフタレン7.8gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10^{-6} torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号D-3の化合物を5.8g得た。

ガラス転移温度135℃

【0074】(実施例11) 例示化合物番号E-3の化合物の製造

実施例1において、4-プロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、4-(N,N-ジフェニルアミノ)-4'-プロモビフェニルを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号E-3の化合物を製造した。

ガラス転移温度142℃

【0075】(実施例12) 例示化合物番号E-4の化合物の製造

実施例10において、2-〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-6-プロモナフタレンを使用する代わりに、4-〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-4'-プロモビフェニルを使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、例示化合物番号E-4の化合物を製造した。

ガラス転移温度138℃

【0076】(実施例13) 例示化合物番号E-10の化合物の製造

実施例1において、4-プロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、4-〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-4'-プロモビフェニルを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号E-10の化合物を製造した。

ガラス転移温度140℃

【0077】(実施例14) 例示化合物番号E-13の化合物の製造

実施例9において、1-(N, N-ジフェニルアミノ)-5-ブロモナフタレンを使用する代わりに、4-[N-(2'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-4'-ブロモビフェニルを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号E-13の化合物を製造した。

ガラス転移温度141℃

【0078】(実施例15) 例示化合物番号E-17の化合物の製造

実施例6において、4-[N-(4'-エトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]-ブロモベンゼンを使用する代わりに、4-(N-フェノキシジニール)-4'-ブロモビフェニルを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号E-17の化合物を製造した。

ガラス転移温度146℃

【0079】(実施例16) 例示化合物番号F-5の化合物の製造

実施例9において、1-(N, N-ジフェニルアミノ)-5-ブロモナフタレンを使用する代わりに、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例9に記載の方法に従い、例示化合物番号F-5の化合物を製造した。

ガラス転移温度143℃

【0080】(実施例17) 例示化合物番号F-6の化合物の製造

実施例10において、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-6-ブロモナフタレンを使用する代わりに、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、例示化合物番号F-6の化合物を製造した。

ガラス転移温度140℃

【0081】(実施例18) 例示化合物番号F-7の化合物の製造

実施例1において、4-ブロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-7の化合物を製造した。

ガラス転移温度145℃

【0082】(実施例19) 例示化合物番号F-8の化合物の製造

実施例1において、4-ブロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、2-[N, N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号F-8の化合物を製造した。

ガラス転移温度148℃

【0083】(実施例20) 例示化合物番号F-9の化合物の製造

実施例10において、2-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-6-ブロモナフタレンを使用する代わりに、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、例示化合物番号F-9の化合物を製造した。

ガラス転移温度140℃

【0084】(実施例21) 例示化合物番号F-11の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-[N-(4'-エチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10gのテトラヒドロフラン(50g)溶液に、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.6規定)17mlを、-78℃で滴下した。同温度で15分間攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体6gを加えた後、さらに室温で30分間攪拌した。この溶液に、2-[N-(4'-エチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレン10gのテトラヒドロフラン(50g)溶液およびビストリフェニルフォスフィンパラジウム500mgを加え、19時間、還流した。反応混合物を室温に冷却後、水(200g)およびトルエン(200g)を加えた後、有機層を分離した。有機溶媒を減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液：トルエン)で処理した後、トルエンとn-ヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶した。その後、減圧下(10⁻⁶ torr)で昇華精製(400℃)し、淡黄色の結晶として、例示化合物番号F-11の化合物を5.5g得た。

ガラス転移温度142℃

【0085】(実施例22) 例示化合物番号F-16の化合物の製造

実施例5において、4-[N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-ブロモベンゼンを使用する代わりに、2-[N-(1'-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-9, 9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例5に記載の方法に従い、例示化合物番号F-16の化合物を製造した。

ガラス転移温度150℃

【0086】(実施例23) 例示化合物番号F-17の化合物の製造

実施例6において、4-[N-(4'-エトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]-ブロモベンゼンを使用する代わりに、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジエチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号F-17の化合物を製造した。

ガラス転移温度148℃

【0087】(実施例24) 例示化合物番号F-24の化合物の製造

実施例6において、4-[N-(4'-エトキシフェニル)-N-フェニルアミノ]-プロモベンゼンを使用する代わりに、2-[N-(4'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]-9,9-ジメチル-9H-7-ヨードフルオレンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号F-24の化合物を製造した。

ガラス転移温度144℃

【0088】(実施例25) 例示化合物番号G-3の化合物の製造

実施例1において、4-プロモトリフェニルアミンを使用する代わりに、4-[4'-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニルオキシ]-プロモベンゼンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号G-3の化合物を製造した。

ガラス転移温度127℃

【0089】(応用例1) 厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物番号A-1の化合物を、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノレート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、陰極として、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50℃、乾燥雰囲気下、10mA/cm²の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.5V、輝度480cd/m²の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は540時間であった。

【0090】(応用例2~7) 応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A-1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号A-4の化合物(応用例2)、例示化合物番号B-4の化合物(応

例3)、例示化合物番号E-4の化合物(応用例4)、例示化合物番号E-10の化合物(応用例5)、例示化合物番号F-6の化合物(応用例6)、例示化合物番号F-16の化合物(応用例7)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0091】(比較例1~2) 応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号A-1の化合物を使用する代わりに、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル(比較例1)、9,9-ジメチル-2,7-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)フルオレン(比較例2)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0092】

【表1】

第1表

有機電界 発光素子	初期特性(50℃)		半減期 (50℃) (hr)
	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	
応用例2	480	6.6	520
応用例3	470	6.5	540
応用例4	460	6.4	520
応用例5	450	6.4	530
応用例6	450	6.8	540
応用例7	480	6.7	520
比較例1	300	6.6	5
比較例2	450	6.5	100

【0093】

【発明の効果】本発明により、新規なアミン化合物を提供することが可能になった。特に、有機電界発光素子用の正孔注入輸送材料として優れた特性を有するアミン化合物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C07D 213/74
265/38

識別記号

FI
C07D 213/74
265/38

テームコード(参考)
4C204
4H006

279/22
333/36
G O 3 G 5/06 3 1 4

279/22
333/36
G O 3 G 5/06 3 1 4 B

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA21 BA14 BA64
4C023 GA01
4C036 AA14 AA17
4C055 AA01 BA01 BA02 BA08 BA52
BB10 CA01 CA02 CA52 CB10
DA01 DA52 DB04 DB10
4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03
EA01 EB01 EC12 ED01
4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB16
GB01
4H006 AA01 AB92 BJ50 BP30 BP60
BU48

(C) WPI / Thomson

- AN - 2001-248018 [26]
- AP - JP19990142538 19990524
- PR - JP19990142538 19990524
- TI - New amino-fluorene compounds are used as e.g. as functional materials for charge transport materials for electrophotographic photosensitizers
- IW - NEW AMINO FLUORENE COMPOUND FUNCTION MATERIAL CHARGE TRANSPORT ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITISER
- IN - NAKATSUKA M; SHIMAMURA T
- PA - (MITA) MITSUI CHEM INC
- PN - JP2000327639 A 20001128 DW200126
- PD - 2000-11-28
- IC - C07C211/61; C07C217/84; C07C217/94; C07C323/37; C07D209/86; C07D213/74; C07D265/38; C07D279/22; C07D333/36; G03G5/06
- DC - E13 E14 G08
 - P84
 - S06
- AB - NOVELTY :
 - New amino-fluorene compounds are claimed.
 - DETAILED DESCRIPTION :
 - The new amino-fluorene compounds are of formula (I).
 - [Image]
 - Ar1-Ar4aryl, Ar1 plus Ar2 and/or Ar3 plus Ar4 may complete hetero rings with nitrogen;
 - R1, R2H, alkyl, aryl or aralkyl;
 - Z1, Z2H, halogen, alkyl, alkoxy or aryl;
 - X : arylene.
 - USE :
 - Used as intermediates for pigments, or as functional materials for charge transport materials for electrophotographic photo-sensitizer or hole injection transport materials of organic electroluminescent devices.
 - ADVANTAGE :
 - (I) have good properties as hole injection transport materials.
 - DEFINITIONS :
 - Preferred Definitions:
 - X : - (A1 - X11)m -A2- ;
 - A1, A2phenylene, naphthylene or fluorene-diyl;
 - X11single bond, O or S;
 - m : 0 or 1.
 - EXAMPLE :
 - n-Butyl lithium in n-hexane (1.6 N, 17 ml) was added dropwise to 2-[N,N-di (4'-methylphenyl) amino] -9,9-dimethyl-9H-7-iodofluorene (10 g) in THF (50 g) at -78[deg]C. Then, zinc chloride in tetramethylethylenediamine complex (6 g), 4-bromotriphenylamine (6.5 g) in THF (50 g) and bistrisphenylphosphine palladium (500 mg) were added to the above mixture, which was reacted at reflux for 19 hours